5

10

15

20

25

30

35

## Procedimiento de acilación de Friedel-Crat

Esta invención se relaciona con el campo de los líquidos iónicos, y con su aplicación en las reacciones químicas como disolventes para propósitos sintéticos y/o catalíticos.

## ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Las acilaciones de Friedel-Crafts son una clase de reacciones bien conocida con una gran importancia industrial para la preparación de arilcetonas por acilación de arenos (cfr. p. ej. el libro de texto M.B. Smith and J. March, "March's Advanced Organic Chemistry" 2001, 5<sup>th</sup> edition, Ed. John Wiley & Sons, pp. 712-716, y los reviews que en él se citan). Los reactivos utilizados no son sólo haluros de ácido, sino también ácidos carboxílicos, ésteres, anhídridos y cetenos (cfr. p. ej. R.C. Larock, "Comprehensive Organic Transformations" 1989, VCH: NY, p. 315; y B.C. Ranu et al., J.Org. Chem. 1996, vol. 61, p. 9546). Un esquema de la reacción general podría ser:

donde ArH representa un sustrato aromático de Friedel-Crafts y RCOZ representa un agente acilante de Friedel-Crafts que se selecciona entre los mencionados anteriormente.

Generalmente las acilaciones de Friedel-Crafts se llevan a cabo utilizando un ácido de Lewis como catalizador, comúnmente AlCl<sub>3</sub>. Sin embargo, existen diversos inconvenientes asociados con este tipo de reacciones. Las acilaciones de Friedel-Crafts no son verdaderamente reacciones catalíticas, ya que en realidad consumen un equivalente molar de AlCl<sub>3</sub> por mol de reactivo. El resultado neto es el uso masivo de AlCl<sub>3</sub> y los problemas asociados con la eliminación de sales y óxidos como subproductos. De hecho, el aislamiento del producto normalmente se lleva a cabo deteniendo la mezcla de reacción por vertido sobre agua. El proceso de hidrólisis genera una gran cantidad de soluciones acuosas y suspensiones conteniend o sales de aluminio, que requiere etapas de tratamiento adicionales para la

10

15

20

eliminación final de dichas soluciones y sus significativamente el coste del proceso.

Otro inconveniente derivado de la aplicación industrial de las reacciones de Friedel-Crafts tiene que ver con el disolvente utilizado. Los disolventes comunes para la reacción incluyen disolventes clorados como el cloruro de metileno o el 1,2-dicloroetano, y disolventes del tipo hidrocarburos volátiles.

En la sociedad actual la introducción de tecnologías más limpias en la industria (la llamada "Química verde") se ha convertido en una importante preocupación. Así, la búsqueda de alternativas a los disolventes que perjudican el medio ambiente se ha convertido en un tema de la más alta prioridad. En los últimos años, los líquidos iónicos han recibido un aumento del interés como disolventes verdes, principalmente como sustitutos de los medios convencionales en los procesos químicos.

Los líquidos iónicos son sales orgánicas con puntos de fusión por debajo de 300 °C, y frecuentemente por debajo de la temperatura ambiente. Los cationes más comunes en los líquidos iónicos son derivados de imidazolio y de piridinio, aunque derivados de fosfonio y de tetralquilamonio frecuentemente también pueden usarse. Algunos aniones apropiados para los líquidos iónicos son CΓ, Br, Γ, PF<sub>6</sub>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub> y AlCl<sub>4</sub>.

- Los líquidos iónicos tienen varias propiedades que los hacen adecuados como disolventes potenciales para síntesis. Son líquidos en un amplio intervalo de temperatura. No tienen presión de vapor medible, por lo tanto las reacciones se pueden realizar en reactores cerrados sin liberar ningún vapor a la atmósfera. Muestran muy buenas propiedades de disolución para la mayoría de compuestos orgánicos e inorgánicos. Actúan como ácidos de Brönsted, ácidos de Lewis y/o superácidos. Normalmente tienen una alta estabilidad térmica hasta los 200 °C. No son inflamables, no son caros y son fáciles de preparar.
- En la técnica anterior se conoce la utilización de algunos líquidos lónicos en acilaciones de Friedel-Crafts llevadas a cabo con catalizadores convencionales de Friedel-Crafts, y se han publicado algunas solicitudes de

patente sobre el tema. La solicitud de pate acilación de Friedel-Crafts algo especial, llevada a capo en presencia de un sistema de líquido iónico catalítico complejo formado por un ácido de Lewis (p. ej. FeCl<sub>3</sub>) y un compuesto de fórmula QCl, siendo Q un catión orgánico.

5

10

15

Algunos materiales alternativos a los ácidos de Lewis se han propuesto como catalizadores para las acilaciones de Friedel-Crafts convencionales, incluyendo zeolitas, superácidos, el sistema perclorato de litio/triflato de lantano, etc. Pero estos catalizadores generalmente son efectivos solo bajo circunstancias restrictivas (cfr. p. ej. A. Kawada et al., Chem. Commun. 1996, p. 183; A. Kawada et al., Synlett.1994, p. 545; y R. Sreekumar et al., Synth. Commun. 1997, vol. 27, p. 777). Las zeolitas también se han propuesto como catalizadores para acilaciones de Friedel-Crafts en líquidos iónicos (cfr. WO 03/028882). Así, de lo conocido en la técnica se deriva que el proporcionar un sistema de reacción para las acilaciones de Friedel-Crafts que no use disolventes tóxicos ni catalizadores de Friedel-Crafts convencionales sería de gran interés en la industria.

## EXPLICACIÓN DE LA INVENCIÓN

20

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso de preparación de cetonas aromáticas mediante una reacción de acilación de Friedel-Crafts en un líquido iónico, entre un sustrato aromático de Friedel-Crafts y un agente acilante de Friedel-Crafts, caracterizado en que el líquido iónico tiene la fórmula (I) y se usa en ausencia de cualquier otro catalizador y/o disolvente; donde [Q]<sup>+</sup> se selecciona del grupo formado por cationes imidazolio sustituidos, cationes piridinio sustituidos, cationes amonio, y cationes fosfonio. Preferiblemente, [Q]<sup>+</sup> es un catión imidazolio sustituido.

30

35

25

# [Q]<sup>+</sup> [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]

(1)

Por sustrato aromático de Friedel-Crafts y por agente acilante de Friedel-Crafts se entiende respectivamente cualquier sustrato y cualquier reactivo que sean capaces de dar una cetona aromática mediante la acil-des-hidrogenación clásicamente conocida como acilación de Friedel-Crafts, una reacción de libro de texto que se supone que transcurre vía una sustitución aromática electrófila y que normalmente necesita un ácido de Lewis como

10

15

30

35

catalizador (ver las referencias generales citadas anteriormente).

Líquidos iónicos preferidos de fórmula (I) son el trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, el trifluorometanosulfonato de 1,3-dietilimidazolio y el trifluorometanosulfonato de 1,3-dimetilimidazolio. El líquido iónico más preferido es el trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio.

Para llevar a cabo la acilación de Friedel-Crafts, se hace reaccionar un sustrato aromático y un agente acilante en presencia de los líquidos iónicos anteriormente mencionados bajo las condiciones adecuadas para producir una cetona aromática. Aparentemente, el líquido iónico funciona simultáneamente como disolvente y como catalizador.

La reacción es útil con muchos tipos de sustratos. Preferiblemente, el agente acilante de Friedel-Crafts se selecciona entre haluros de ácido carboxílico, anhídridos de ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico y ácidos carboxílicos. Más preferiblemente, el agente acilante de Friedel-Crafts es un anhídrido de ácido carboxílico.

En una realización preferida de la presente invención el agente acilante de Friedel-Crafts es anhídrido del ácido acético, anhídrido del ácido propiónico, anhídrido del ácido butanoico, anhídrido del ácido isobutanoico, anhídrido del ácido pentanoico, anhídrido del ácido benzoico, anhídrido del ácido chloroacético, cloruro de acetilo, cloruro de propanoilo, cloruro de butanoilo, cloruro de benzoilo o cloruro de cloroacetilo.

El sustrato aromático de Friedel-Crafts se selecciona entre compuestos aromáticos de tipo bencenoide, compuestos aromáticos de tipo bencenoide fusionados, y compuestos heteroaromáticos que resultan de la sustitución de grupos CH por átomos de N en los anteriores; todos estos sustratos estando opcionalmente sustituidos por sustituyentes que son estables bajo las condiciones de la reacción de Friedel-Crafts, o que han sido adecuad amente protegidos para ser estables, según el conocimiento común y general de una persona experta en la materia (cfr. p. ej. T.W. Greene and P.G.M. Wuts, "Protective Groups in Organic Synthesis", 3<sup>th</sup>edition 1999, Ed. John Wiley & Sons). Los compuestos que contienen grupos que dirigen en <u>orto-para</u>, incluyendo grupos alquilo, hidroxilo, alcoxilo, halógeno y acetamido, se acilan

fácilmente y dan principalmente o exclusivamente los productos en <u>para</u>. Preferiblemente, el sustrato aromático de Friedel-Crafts es benceno, tolueno o anisol. Más preferiblemente, el sustrato aromático es anisol.

En una realización particular, el agente acilante de Friedel-Crafts está unido al sustrato aromático de Friedel-Crafts, estando el grupo carbonilo del agente acilante de Friedel-Crafts separado del sustrato aromático de Friedel-Crafts mediante una cadena alifática de 2 a 4 átomos de carbono, con lo que se realiza una ciclación intramolecular, que da un anillo de 5-7 miembros.

10

Las condiciones de reacción adecuadas pueden ser fácilmente determinadas por el experto en la materia. En una realización preferida de la presente invención, la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre temperatura ambiente y 150 °C. En una realización más preferida, la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 70 y 100 °C.

15 se lleva a cabo a una te

Excepto si se indica lo contrario, los términos aquí usados tienen los significados indicados a continuación. El término "agente acilante de Friedel-Crafts" incluye los compuestos de las fórmulas generales  $R^1COX$ ,  $R^1COOCOR^2$ ,  $R^1COOH$ , y  $R^1COOR^2$ ; donde X es un grupo saliente seleccionado entre Cl y Br;  $R^1$  y  $R^2$  son radicales , iguales o diferentes, seleccionados entre el grupo formado por H,  $(C_1-C_{40})$ -alquilo,  $(C_1-C_{40})$ -alquinilo, o cualquiera de esos grupos sustituidos con  $(C_1-C_6)$ -alquilo,  $(C_1-C_6)$ -alcoxilo, CN, OH o  $NO_2$ ;  $R^1$  y  $R^2$  pueden también seleccionarse entre  $\mathcal{B}$ -naftilo, fenilo, Ph- $(CH_2)_n$ - con Ph- $(CH_2)_n$ - con

30

35

25

20

El término "compuestos aromáticos de tipo bencenoide" se usa para referirse a un anillo aromático único o un(os) anillo(s) aromático(s) múltiple(s), o uno o más anillos aromáticos unidos a uno o más anillos no aromáticos por un grupo tal como un fragmento metileno o etileno. El grupo de unión común puede ser también un carbonilo como en la benzofenona. Pueden también estar sustituidos por uno o más sustituyentes que son estables bajo las condiciones de la reacción de Friedel-Crafts, o que han sido adecuadamente

5.

10

15

20

25

30

35

protegidos para ser estables.

El término "compuestos aromáticos de tipo bencenoide fusionados" se refiere a un(os) anillo(s) aromático(s) múltiple(s) que están fusionados. También pueden estar sustituidos por uno o más sustituyentes que son estables bajo las condiciones de la reacción de Friedel-Crafts, o que han sido adecuadamente protegidos para ser estables.

El término "compuestos heteroaromáticos" se refiere a anillos aromáticos en los que uno o mas átomos de carbono de el(los) anillo(s) aromático(s) se sustituye por N. Son estructuras que pueden ser un anillo aromático único, un(os) anillo(s) aromático(s) múltiple(s), o uno o más anillos aromáticos unidos a uno o más anillos no aromáticos. En estructuras que tienen anillos múltiples, los anillos pueden estar fusionados, unidos covalentemente, o unidos a un grupo común tal como un fragmento metileno o etileno. El compuesto heteroaromático puede estar sustituido por uno o más sustituyentes que son estables bajo las condiciones de la reacción de Friedel-Crafts, o que han sido adecuadamente protegidos para ser estables. De la manera en que aquí se utiliza, compuestos heteroaromáticos adecuados son por ejemplo la piridina, el indol, la ftalimida, la purina, la pirimidina, etc.

Los sustituyentes que son estables bajo las condiciones de reacción de Friedel-Crafts, o que han sido adecuadamente protegidos para ser estables incluyen por ejemplo los grupos alquilo, hidroxilo, alcoxilo, halógeno y acetamido.

La presente invención permite llevar a cabo acilaciones de Friedel-Crafts con altos rendimientos y alta selectividad en posición <u>para</u> del sustrato aromático de Friedel-Crafts. Es ventajosa con respecto a las reacciones de acilación de Friedel-Crafts, ya que no se usan disolventes clorados ni catalizadores convencionales de Friedel-Crafts. Además, no se requiere un aislamiento del producto de la reacción en medio acuoso. Así, el producto puede ser fácilmente separado del líquido iónico por un proceso físico como por ejemplo mediante extracción con un disolvente inerte. Además, el líquido iónico puede ser usado de nuevo en reacciones posteriores una vez se han separado los productos/reactivos anteriores.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. El resumen de esta solicitud se incorpora aquí como referencia. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

### 0 EJEMPLOS

5

20

# Ejemplo 1: Preparación de 1-(4-metoxifenil)-1-propanona

Se añadió anisol (540 μl, 4.9 mmol) y anhídrido del ácido propiónico (130 μl,1 mmol) al trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metillimidazolio (1.5715 g, 6 mmol), previamente secado durante 2 h a 80 °C. La mezcla se calentó a 80-85 °C en un recipiente cerrado heméticamente. Después de 2 h, el producto crudo se extrajo con eter dietilico, se filtró a través de una columna de sílica y se concentró a presión reducida para dar 121.2 mg del compuesto del título. Rendimiento: 65.5% (calculado mediante cromatografía de gases (GC) con un estándar interno). Selectividad orto/para: 0/100.

# Ejemplo 2: Preparación de 1-(4-metoxifenil)-1-butanona

Se mezcló anisol (540 μl, 4.9 mmol) y anhídrido del ácido butanoico (160 μl, 0.98 mmol) con trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (1.5139 g, 5.82 mmol) a 80 °C durante 2 h como en el Ejemplo 1. El aislamiento también fue análogo al descrito en el Ejemplo 1 para dar 114.0 mg del compuesto del título. Rendimiento: 57% (calculado mediante GC con un estándar interno).

Selectividad orto/para: 0/100.

# Ejemplo 3: Preparación de (4-metoxifenil)fenilmetanona

Se mezcló anisol (540 µl, 4.9 mmol) y anhídrido del ácido benzoico (0.2304 g, 1.02 mmol) con trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (1.5420 g, 5.92 mmol) a 80 °C durante 2 h, de manera análoga a los ejemplos anteriores. Después del aislamiento se obtuvieron 192.2 mg del compuesto

del título. Rendimiento: 52% (calculado mediante GC con un estándar interno). Selectividad orto/para: 0/100.

# Ejemplo 4: Preparación de (4-metoxifenil)fenilmetanona

Se mezcló anisol (540 µl, 4.9 mmol) y anhídrido del ácido benzoico (0.2733 g, 1.21 mmol) con trifluorometanosulfonato de 1,3-dietilimidazolio (1.4634 g, 5.34 mmol) a 80 °C durante 2 h como en los ejemplos anteriores. Después del aislamiento se obtuvieron 253.4 mg del compuesto del título. Rendimiento: 34% (calculado mediante con un estándar interno). Selectividad orto/para: 0/100.

### REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de cetonas aromáticas mediante la reacción de acilación de Friedel-Crafts en un líquido iónico, entre un sustrato aromático de Friedel-Crafts y un agente acilante de Friedel-Crafts, caracterizado porque el líquido iónico tiene la fórmula (I) y se usa en ausencia de cualquier otro catalizador y/o solvente; donde [Q]<sup>+</sup> se selecciona del grupo formado por un catión imidazolio sustituido, un catión piridinio sustituido, un catión amonio, y un catión fosfonio.

10

5

# $[Q]^{\dagger}$ $[CF_3SO_3]^{\dagger}$

(i)

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde [Q]<sup>†</sup> es un catión imidazolio sustituido.

15

3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde el líquido iónico se selecciona del grupo formado por trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio, trifluorometanosulfonato de 1,3-dietilimidazolio, y trifluorometanosulfonato de 1,3-dimetilimidazolio.

20

30

35

- 4. Procedimiento según la reivindicación 3, donde el líquido iónico es el trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio.
- Procedimiento según la reivindicación 1, donde el agente acilante de
   Friedel-Crafts se selecciona entre el grupo formado por un haluro de ácido carboxílico, un anhídrido de ácido carboxílico, un éster de ácido carboxílico y un ácido carboxílico.
  - Procedimiento según la reivindicación 5, donde el agente acilante de Friedel-Crafts es un anhídrido de ácido carboxílico.
    - 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5-6, donde el agente acilante se selecciona entre el grupo formado por anhídrido del ácido acético, anhídrido del ácido propiónico, anhídrido del ácido butanoico, anhídrido del ácido isobutanoico, anhídrido del ácido pentanoico, anhídrido del ácido benzoico, anhídrido del ácido chloroacético, cloruro de acetilo, cloruro de propanoilo, cloruro de butanoilo, cloruro de benzoilo y cloruro de

15

25

cloroacetilo.

- 8. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el sustrato aromático de Friedel-Crafts se selecciona entre el grupo formado por compuestos aromáticos de tipo bencenoide, compuestos aromáticos de tipo bencenoide fusionados y compuestos heteroaromáticos que resultan de la sustitución de grupos CH por átomos de N en los anteriores; todos estos sustratos estando opcionalmente sustituidos por sustituyentes que son estables bajo las condiciones de la reacción de Friedel-Crafts, o que han sido adecuadamente protegidos para ser estables.
  - 9. Procedimiento según la reivindicación 8, donde el sustrato aromático de Friedel-Crafts se selecciona entre el grupo formado por benceno, tolueno y anisol.
  - Procedimiento según la reivindicación 9, donde el sustrato aromático de Friedel-Crafts es anisol.
- 11. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el agente acilante de Friedel-Crafts está unido al sustrato aromático de Friedel-Crafts, estando el grupo carbonilo del agente acilante de Friedel-Crafts separado del sustrato aromático de Friedel-Crafts mediante una cadena alifática de 2 a 4 átomos de carbono, con lo que se realiza una ciclación intramolecular, que da un anillo de 5-7 miembros.
  - 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, donde la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre temperatura ambiente y 150 °C.
- 13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 70 y 100 °C.

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/ ES 2005/000024

Relevant to claim No.

#### CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

IPC7 C07C 49/76, 45/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7 C07C

Category\*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages

# CIBEPAT, EPODOC, WPI, CHEMICAL ABSTRACTS, REGISTRY, XPESP

	Y	S. GMOUH et al., "Activation of bisn liquids: Novel and recyclable catalytic acylation of aromatic compounds", Or pages 2219-2222, table 2, page	1-13		
	P,Y	1-13			
	A	J. ROSS et al., "Friedel-Crafts acyl- triflates in ionic liquids", Green Che pages 129-133. table 2	ation reactions using metal	1-13	
	A	WO 02072519 A (THE QUEENS 19.09.2002, example 2-5	S UNIV. OF BELFAST)	1-13	
	A	WO 03288882 A (THE QUEENS 10.04.2003, claims	S UNIV. OF BELFAST)	1-13	
×	Furthe	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.		
* "A" "E" "L"	docume to be of earlier of	categories of cited documents:  ont defining the general state of the art which is not considered f particular relevance document but published on or after the international filing date ent which may throw doubts on priority claim(s) or which is to establish the publication date of another citation or other	"X" document of particular relevance; the	e invention  claimed invention cannot be dered to involve an inventive	
"O"	special docume means	reason (as specified)  ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  ent published prior to the international filing date but later than	considered to involve an invention step when the document combined with one or more other such documents, such combined being obvious to a person skilled in the art		
Ĺ	the priority date claimed document member of the same patent rainty				
Date	of the	actual completion of the international search (20.04.2005)	Date of mailing of the international sec <b>2 9.</b> 04. 2005	acui roport	
Nam	e and r	mailing address of the ISA/	Authorized officer		

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

S.P.T.O.

Facsimile No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ ES 2005/000024

ategory*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	T. WELTON, "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis", Chem. Rev., 1999, vol. 99, n° 8, pages 2071-2083, pages 2079	1-13
A	R. SHELDON, "Catalytic reactions in ionic liquids", Chem. Commun., 2001, vol. 23, pages 2399-2407, pages 2404-2405	1-13
		·
·		
,		
	·	
	·	
i		

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/ ES 2005/000024

Patent document cited in search report	Publication date	Patent familiy member(s)	Publication date
		·	
WO 02072519 A2	19.09.2002	WO 02072260 A2	19.09.2002
		CA 2440942 A1	19.09.2002
		CA 2440937 A1	19.09.2002
•		EP 1370508 A2	17.12.2003
		BR 0208094 A	02.03.2004
	•	EP 1414568 A2	06.05.2004
		CN 1507371 A	23.06.2004
		US 2004138433 A1	15.07.2004
		US 2004171895 A1	02.09.2004
•		JP 2004528306 T	16.09.2004
		JP 2004531492 T	14.10.2004
WO 03028882 A1	10.04.2003	CA 2461929 A1	10.04.2003
•		EP 1432511 A1	30.06.2004
		JP 2005503919 T	10.02.2005
		US 2005049438 A1	03.03.2005

### INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

nud internacional no PCT/ ES 2005/000024

### A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP<sup>7</sup> C07C 49/76, 45/46

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BUSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación) CIP<sup>7</sup> C07C

Otra documentación consultada, además de la documentación minima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

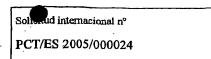
CIBEPAT, EPODOC, WPI, CHEMICAL ABSTRACTS, REGISTRY, XPESP

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
Y	S. GMOUH et al., "Activation of bismuth(III) derivatives in ionic liquids: Novel and recyclable catalytic systems for Friedel-Crafts acylation of aromatic compounds", Org. Lett., 2003, vol. 5, n° 13, páginas 2219-2222, Tabla 2, página 2220	1-13
P,Y	V. D. SARCA et al., "Triflic acid-promoted transacylation and deacylation reactions in ionic liquid solvents"; Green Chemistry, 2004 [accesible en línea el 31-03-2004], vol. 6, nº 5, páginas 245-248, Tabla I, páginas 246 y 248	1-13 1-13
<b>A</b>	J. ROSS et al., "Friedel-Crafts acylation reactions using metal triflates in ionic liquids", Green Chemistry, 2002, vol. 4, n° 2, páginas 129-133, Tabla 2	1-13
A	WO 02072519 A (THE QUEENS UNIV. OF BELFAST) 19.09.2002, ejemplos 2-5	1-13
A	WO 03288882 A (THE QUEENS UNIV. OF BELFAST) 10.04.2003, reivindicaciones	1-13

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos	anexo				
* Categorías especiales de documentos citados:  documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevanto.  "E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.  "L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).  "O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.  "P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.  "X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.  "Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.  "&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.				
Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internaciona 20.Abril,2005 (20.04.2005)	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional 2 9 ABR 2005 2 9. 04. 2005				
Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.	Funcionario autorizado  E. Dávila Muro				
C/Panamá 1, 28071 Madrid, España. Nº de fax 34 91 3495304	Nº de teléfono + 34 91 349				
Formulario PCT/ISA/210 (segunda hoja) (Enero 2004)					

# INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL



Categoria*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº 1-13	
A	T. WELTON, "Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis", Chem. Rev., 1999, vol. 99, n° 8, páginas 2071-2083, página 2079		
Α	R. SHELDON, "Catalytic reactions in ionic liquids", Chem. Commun., 2001, vol. 23, páginas 2399-2407, páginas 2404-2405	1-13	
٥			
•			
·		•	
÷			
-			

Formulario PCT/ISA/210 (continuación de la segunda) (Enero 2004)

# INFORME DE BUSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

So mud internacional nº

PCT/ ES 2005/000024

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
WO 02072519 A2	19.09.2002	WO 02072260 A2 CA 2440942 A1 CA 2440937 A1 EP 1370508 A2 BR 0208094 A EP 1414568 A2 CN 1507371 A US 2004138433 A1 US 2004171895 A1 JP 2004528306 T JP 2004531492 T	19.09.2002 19.09.2002 19.09.2002 17.12.2003 02.03.2004 06.05.2004 23.06.2004 15.07.2004 02.09.2004 16.09.2004 14.10.2004
WO 03028882 A1	10.04.2003	CA 2461929 A1 EP 1432511 A1 JP 2005503919 T US 2005049438 A1	10.04.2003 30.06.2004 10.02.2005 03.03.2005

Formulario PCT/ISA/210 (anexo\_familia de patentes) (Enero 2004)

### PATENT COOPERATION TREATY

# INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY (Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 44bis)

Applicant's or agent's file reference WO-IUCT-1	FOR FURTHER ACTION	See item 4 below
International application No. PCT/ES2005/000024	International filing date (day/month/year) 20 January 2005 (20.01.2005)	Priority date (day/month/year) 21 January 2004 (21.01.2004)
International Patent Classification (8t See relevant information in Form I	h edition unless older edition indicated) PCT/ISA/237	
Applicant INSTITUT UNIV DE CIÈNCIA I TE	ECNOLOGIA	

1.	This international preliminary report on patentability (Chapter I) is issued by the International Bureau on behalf of the International Searching Authority under Rule 44 bis.1(a).				
2.	This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet.  In the attached sheets, any reference to the written opinion of the International Searching Authority should be read as a reference to the international preliminary report on patentability (Chapter I) instead.				
3.	This report contains indications				
	Box No. I	Basis of the report			
	Box No. II	Priority			
	Box No. 111	Non-establishment of opin applicability	nion with regard to novelty, inventive step and industrial		
	Box No. IV	Lack of unity of invention			
1	Box No. V	Reasoned statement under applicability; citations and	Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial explanations supporting such statement		
	Box No. VI	Certain documents cited			
	Box No. VII	Certain defects in the inter	rnational application		
	Box No. VIII	Certain observations on th	e international application .		
4.	4. The International Bureau will communicate this report to designated Offices in accordance with Rules 44his.3(c) and 93his.1 but not, except where the applicant makes an express request under Article 23(2), before the expiration of 30 months from the priority date (Rule 44bis .2).				
•			Date of issuance of this report 29 November 2006 (29.11.2006)		
	The International Bur 34, chemin des Co 1211 Geneva 20, S	lombettes	Authorized officer Simin Baharlou		

e-mail: pt09@wipo.int

Facsimile No. +41 22 338 82 70 Form PCT/IB/373 (January 2004)

### PATENT COOPERATION TREATY

TRANSLATION From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY To: WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY (PCT Rule 43bis.1) Date of mailing 29.04.2005 (day/month/year) Applicant's or agent's file reference FOR FURTHER ACTION See paragraph 2 below WO-IUCT-1 Priority date (day/month/year) International filing date (day/month/year) International application No. 21.01.2004 20.01.2005 PCT/ES2005/000024 International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC C07C49/76, 45/46 Applicant INSTITUT UNIV DE CIÈNCIA I TECNOLOGIA This opinion contains indications relating to the following items: Box No. I Basis of the opinion Box No. II Priority Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability Box No. III Box No. IV Lack of unity of invention Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial Box No. V applicability; citations and explanations supporting such statement Certain documents cited Box No. VI Certain defects in the international application Box No. VII Box No. VIII Certain observations on the international application FURTHER ACTION If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered. If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later. For further options, see Form PCT/ISA/220. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220. Authorized officer Name and mailing address of the ISA/ES

Telephone No.

Facsimile No.

International application No.
PCT/ES2005/000024

В	ox No. I	Busis of this opinion
1.	With filed	regard to the language, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was unless otherwise indicated under this item.
		This opinion has been established on the basis of a translation from the original language into the following language, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (under
	-	Rule 12.3 and 23.1(b)).
2	. With	regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed ation, this opinion has been established on the basis of:
	a.	type of material
		a sequence listing
		table(s) related to the sequence listing
	ъ.	format of material
١.		in written format
		in computer readable form
	c.	time of filing/furnishing
		contained in the international application as filed.
		filed together with the international application in computer readable form.
		furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
3	i. 🔲	In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table(s) relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
ے	l. ∧dd	itional comments:
١		
1		·

International application No.
PCT/ES2005/000024

Box No. V Reasoned statement under Rucitations and explanations su		tatement under Ru d explanations sup	te 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial porting such statement	applicability;
1.	Statement		•	•
	Novelty (N)	Claims	1-19	YES
		Claims		NO
	Inventive step (IS)	Claims	1-19	YES
		Claims		NO
	Industrial applicability	(IA) Claims	1-19	YES
		Claims		ŅO
1				

#### 2. Citations and explanations:

Documents taken into consideration:

Doc	Publication or Identification No	Pub. date	
D1	Org. Lett., 2003, volume 5, No 13,	2003	
	pages 2219-2222		
D2	Green Chem., 2002, volume 4, No 2,	2002	
	pages 129-133		
D3	WO 02072519 A	2002	
D4	WO 03288882 A	2003	
D5	Chem. Rev., 1999, volume 99, No 8,	1999	
	pages 2071-2083	r	
D6	Chem. Commun., 2001, volume 23, pages	2001	
	2399-2407		

The invention relates to a method of obtaining aromatic ketones by means of a Friedel-Crafts acylation reaction carried out in an ionic liquid of a compound of formula I and in the absence of any other catalyst or solvent in the reaction medium, as claimed in claim 1. Said ionic liquid is made up of optionally substituted imidazolium, pyridium, ammonium or phosphonium  $[Q]^+$  cations and of trifluoromethanesulphonate  $[CF_3SO_3]^-$  anions. Dependent claims 2 to 13 specify the nature of the reactants used:

International application No.
PCT/ES2005/000024

Box No. V

Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

Q cation of the ionic liquid (1-ethyl-3-methylimidazolium, 1,3-diethylimidazolium or 1,3-dimethylimidazolium), acylating agent and Friedel-Crafts aromatic substrate, and the reaction conditions.

Document D1, which is regarded as the closest prior art to the subject matter of the invention, describes a method of Friedel-Crafts acylation of aromatic substrates (benzene, toluene, anisole, etc.) with benzoyl chloride as acylation agent in a reaction medium consisting of an ionic liquid of [EMIM] [NTf $_2$ ] or [BMIM] [NTf $_2$ ] type, the cations being EMIM = 1-ethyl-3-methylimidazolium and BMIM = 1-butyl-3-methylimidazolium and the anion NTf $_2$  = bis(trifluoromethyl)sulphonylamide. However, D1 mentions the use, in addition, of Bi(III) salts, in particular Bi(OTf) $_3$  and Bi $_2$ O $_3$ , as catalysts for the method.

Document D2, which is also relatively close to the subject matter of the invention, discloses electrophilic aromatic substitution reactions of the Friedel-Crafts acetylation and benzoylation type which are carried out in an ionic liquid of [BMIM][BF $_4$ ] type, but also in the presence of a Cu(II) salt as Cu(OTf) $_2$  catalyst.

Documents D3 and D4 also describe the Friedel-Crafts acylation of aromatic substrates and in these reactions an ionic liquid is used as reaction medium, like in the invention, but in the presence of an additional catalyst, either metal salts of  $M(NTf_2)n$  type, M being Ni, Co, Al, Zn, etc. (document D3) or zeolites (document D4).

None of the documents D1-D6 cited or any relevant

International application No.
PCT/ES2005/000024

Box No. V

Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

combination thereof describes a Friedel-Crafts acylation method which uses only an ionic liquid of  $[Q]^+[CF_3SO_3]$  type, without any additional catalyst, with features and a technical effect similar to the subject matter of the present application, as claimed in claims 1-13. These documents therefore reflect the prior art.

The invention as claimed in claims 1-13 of the application is therefore considered to be novel, involve an inventive step and be industrially applicable according to PCT Article 33(2), (3) and (4).

International application No.
PCT/ES2005/000024

Box No. VIII

Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claim 1 fails to comply with the requirements of PCT Article 6 as the subject matter for which protection is sought is not clearly defined, since this claim states that the ionic liquid of formula (I) is used "... in the absence of any other catalyst and/or solvent ...". The phrase "... catalyst and/or solvent ..." is ambiguous as it is not clear whether it is possible for there to be or for there not to be another catalyst or solvent in the reaction medium. As it appears from the description and examples that no other catalyst is used in the method (page 3, lines 15-16, page 4, lines 11-12, page 6, lines 30-31), it is recommended that this wording be corrected.

#### PATENT COOPERATION TREATY

TRANSLATION From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY Τυ: WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY (PCT Rule 43bis.1) Date of mailing 29.04.2005 (day/month/year) Applicant's or agent's file reference FOR FURTHER ACTION See paragraph 2 below WO-IUCT-1 Priority date (day/month/year) International filing date (day/month/year) International application No. 21.01.2004 20.01.2005 PCT/ES2005/000024 International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC C07C49/76, 45/46 Applicant INSTITUT UNIV DE CIÈNCIA I TECNOLOGIA This opinion contains indications relating to the following items: Box No. I Basis of the opinion Box No. II Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability Box No. III Lack of unity of invention Box No. IV Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial Box No. V applicability: citations and explanations supporting such statement Certain documents cited Box No. VI Certain defects in the international application Box No. VII Certain observations on the international application Box No. VIII FURTHER ACTION If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPPA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered. If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCI/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later. For further options, see Form PCT/ISA/220. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220. Authorized officer Name and mailing address of the ISA/ES

Telephone No.

Facsimile No.

International application No.
PCT/ES2005/000024

В	ox No. I	Basis of this opinion
1.	With filed	regard to the language, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was unless otherwise indicated under this item.
		This opinion has been established on the basis of a translation from the original language into the following language, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (under
	-	Rule 12.3 and 23.1(b)).
2.	With	regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed ation, this opinion has been established on the basis of:
	a.	type of material
		a sequence listing
		table(s) related to the sequence listing
	b.	format of material
	•	in written format
		in computer readable form
	c.	time of filing/furnishing
١		contained in the international application as filed.
		filed together with the international application in computer readable form.
ĺ		furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
3		In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table(s) relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4	. Add	itional comments:
Ì		
١		
١		
1		
1		$\cdot$

International application No.
PCT/ES2005/000024

Вох	No. V Reasoned statement citations and explain	nt under Ru mations sur	tle 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; porting such statement	
1.	Statement			
	Novelty (N)	Claims	1-19	YES
		Claims		NO NO
	Inventive step (IS)	Claims	1-19	YES
		Claims		NO
	Industrial applicability (IA)	Claims	1-19	YES
		Claims		NO

### 2. Citations and explanations:

Documents taken into consideration:

Publication or Identification No	Pub. date
Org. Lett., 2003, volume 5, No 13,	2003
pages 2219-2222	
Green Chem., 2002, volume 4, No 2,	2002
pages 129-133	
WO 02072519 A	2002
WO 03288882 A	2003
Chem. Rev., 1999, volume 99, No 8,	1999
pages 2071-2083	
Chem. Commun., 2001, volume 23, pages	2001
2399-2407	
	Org. Lett., 2003, volume 5, No 13, pages 2219-2222  Green Chem., 2002, volume 4, No 2, pages 129-133  WO 02072519 A  WO 03288882 A  Chem. Rev., 1999, volume 99, No 8, pages 2071-2083  Chem. Commun., 2001, volume 23, pages

The invention relates to a method of obtaining aromatic ketones by means of a Friedel-Crafts acylation reaction carried out in an ionic liquid of a compound of formula I and in the absence of any other catalyst or solvent in the reaction medium, as claimed in claim 1. Said ionic liquid is made up of optionally substituted imidazolium, pyridium, ammonium or phosphonium  $[Q]^+$  cations and of trifluoromethanesulphonate  $[CF_3SO_3]^-$  anions. Dependent claims 2 to 13 specify the nature of the reactants used:

International application No.
PCT/ES2005/000024

Box No. V

Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

Q cation of the ionic liquid (1-ethyl-3-methylimidazolium, 1,3-diethylimidazolium or 1,3-dimethylimidazolium), acylating agent and Friedel-Crafts aromatic substrate, and the reaction conditions.

Document D1, which is regarded as the closest prior art to the subject matter of the invention, describes a method of Friedel-Crafts acylation of aromatic substrates (benzene, toluene, anisole, etc.) with benzoyl chloride as acylation agent in a reaction medium consisting of an ionic liquid of [EMIM] [NTf2] or [BMIM] [NTf2] type, the cations being EMIM = 1-ethyl-3-methylimidazolium and BMIM = 1-butyl-3-methylimidazolium and the anion NTf2 = bis(trifluoromethyl)sulphonylamide. However, D1 mentions the use, in addition, of Bi(III) salts, in particular Bi(OTf)3 and Bi2O3, as catalysts for the method.

Document D2, which is also relatively close to the subject matter of the invention, discloses electrophilic aromatic substitution reactions of the Friedel-Crafts acetylation and benzoylation type which are carried out in an ionic liquid of [BMIM][BF $_4$ ] type, but also in the presence of a Cu(II) salt as Cu(OTf) $_2$  catalyst.

Documents D3 and D4 also describe the Friedel-Crafts acylation of aromatic substrates and in these reactions an ionic liquid is used as reaction medium, like in the invention, but in the presence of an additional catalyst, either metal salts of  $M(NTf_2)n$  type, M being Ni, Co, Al, Zn, etc. (document D3) or zeolites (document D4).

None of the documents D1-D6 cited or any relevant

International application No.
PCT/ES2005/000024

Box No. V

Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

combination thereof describes a Friedel-Crafts acylation method which uses only an ionic liquid of  $[Q]^+[CF_3SO_3]$  type, without any additional catalyst, with features and a technical effect similar to the subject matter of the present application, as claimed in claims 1-13. These documents therefore reflect the prior art.

The invention as claimed in claims 1-13 of the application is therefore considered to be novel, involve an inventive step and be industrially applicable according to PCT Article 33(2), (3) and (4).

International application No.
PCT/ES2005/000024

Box No. VIII

Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claim 1 fails to comply with the requirements of PCT Article 6 as the subject matter for which protection is sought is not clearly defined, since this claim states that the ionic liquid of formula (I) is used "... in the absence of any other catalyst and/or solvent ...". The phrase "... catalyst and/or solvent ..." is ambiguous as it is not clear whether it is possible for there to be or for there not to be another catalyst or solvent in the reaction medium. As it appears from the description and examples that no other catalyst is used in the method (page 3, lines 15-16, page 4, lines 11-12, page 6, lines 30-31), it is recommended that this wording be corrected.

## PATENT COOPERATION TREATY

# **PCT**

# INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY (Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 44bis)

Applicant's or agent's file reference WO-IUCT-1	FOR FURTHER ACTION	See item 4 below
International application No. PCT/ES2005/000024	International filing date (day/month/year) 20 January 2005 (20.01.2005)	Priority date (day/month/year) 21 January 2004 (21.01.2004)
International Patent Classification (8t See relevant information in Form I	h edition unless older edition indicated) PCT/ISA/237	
Applicant INSTITUT UNIV DE CIÈNCIA I TE	ECNOLOGIA	

		,	
1.	This international preliminary rep International Searching Authority	oort on patentability (Chapter bunder Rule 44 bis.1(a).	l) is issued by the International Bureau on behalf of the
2.	This REPORT consists of a total	of 6 sheets, including this cov	er sheet.
	In the attached sheets, any referent to the international preliminary re	nce to the written opinion of the port on patentability (Chapter	ne International Searching Authority should be read as a reference  I) instead.
3.	This report contains indications r	elating to the following items:	
	Box No. I	Basis of the report	
	Box No. II	Priority	
	Box No. III	Non-establishment of opini applicability	on with regard to novelty, inventive step and industrial
	Box No. IV	Lack of unity of invention	
	Box No. V	Reasoned statement under a applicability; citations and	Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial explanations supporting such statement
	Box No. VI	Certain documents cited	
	Box No. VII	Certain defects in the interr	national application
	Box No. VIII	Certain observations on the	international application
4.	The International Bureau will co not, except where the applicant r date (Rule 44bis .2).	mmunicate this report to designakes an express request unde	gnated Offices in accordance with Rules 44his.3(c) and 93his.1 but r Article 23(2), before the expiration of 30 months from the priority
L			
-			Date of issuance of this report 24 July 2006 (24.07.2006)
	The International Bure 34, chemin des Col 1211 Geneva 20, Sw	ombettes	Authorized officer Simin Baharlou
Facsi	mile No. +41 22 338 82 70		e-mail: pt09@wipo.int

Form PCT/IB/373 (January 2004)

PCT

Remitent	e: LA A DE L	DMINISTRACIÓ A BÚSQUEDA IN	N ENCARGADA	IN EIN WEATERI	A DE PATENT	ES
Destina INST	atario:	UNIV. DE (			<b>PCT</b>	REC'D 0 9 MAY 2005
	VOLC		JIENCIA I	ΟΡΙΝΙΌΝ Ές	CRITA DE LA AD	TANKED TO F
ALV	AREZ	DE CASTR	0, 63	ENCARGADA D	DE LA BÚSQUEDA	MINISTRACION INTERNACIONAL
08100	MOI	LLET DEL J	ALLES		•	
BARC	CELO	)NA - ESPAÍ	NA	•	(Regla 43bis.1 del P	CT)
				Fecha de expedici (dia/mes/año)		
Referen	icia del	expediente del s	olicitante o del mandatario	DADA CONTENT	9 ABR 2005	2 9, 04, 2005
		onpoulatio del p	onolanic o del mandatallo	PARA CONTIN	UAR LA TRAMITA	ACION
0.1' '-			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		Véase el punto :	
Sometin	a inten	nacional N°	Fecha de presentación interna (dia/mes/año)	cional	Fecha de prioridad	
PCT	/ES20	005/000024	20 ENERO 2005 (2	20.01.2005)	1	ERO 2004
Clasific	ación L	nternacional de I	Patentes (IPC) o a la vez clasifio		; (21.0	01.2004)
		, 45/46				•
						•
Solicita	nte IN	STITUT UN	IV. DE CIENCIA Y TE	CNOLOGIA, E	STEVEZ COM	PANY, Carles, y
otros.			•			
1.	La pr	esente opinión c · Recuadro I	ontiene indicaciones relativas a Base de la opinión	los puntos siguiente	s:	
		Recuadro II	Prioridad			
		Recuadro III	No formulación de opinión	n sobre la novedad,	, la actividad invent	iva y la aplicación
		Recuadro IV	industrial Falta de unidad de invención	<b>-</b>		
	×	Recuadro V	Declaración motivada seg- inventiva y la aplicación ind	ún la Regla 43 <i>bis</i> .	1.a)i) sobre la nov	redad, la actividad
		Recuadro VI	Ciertos documentos citados	usumi, onus y expire	actories en apoyo de	esta deciaración
		Recuadro VII	Defectos en la solicitud inter	macional		
	$\boxtimes$	Recuadro VIII	Observaciones relativas a la	solicitud internacion	al.	
2.	Si se de la solici según búsqu Si est	hace una petició Administración o tante elija una A lo previsto en deda internaciona ta opinión es, co	DE LA TRAMITACIÓN on de examen preliminar interna encargada del examen prelimina administración distinta a ésta y la Regla 66.1bis(b) que las al no serán consideradas como te omo se indica más arriba, con ente ante la IPEA una respuesta	ar internacional ("IPE ), la IPEA elegida ha opiniones escritas d ales. siderada como una	A") salvo en aquello aya notificado a la ( le esta Administraci opinión escrita de la	os casos en los que el Dicina Internacional cón encargada de la a IPEA, se invita al
	expira	ación del plazo	de 3 meses a contar desde la e 22 meses a contar desde la fec	fecha de envio del	formulario PCT/ISA	A/220 o antes de la
	Para o	otras opciones, co	onsultar el formulario PCT/ISA	/220.		
3.	Para r	nás detalles, ver	las notas del formulario PCT/IS	SA/220.		
Vombre	y direc	ción postal de la	Administración encargada de	Funcionario autoriza	ndo	
a Búsqu	eda Int INA E	emacional SPANOLA DE 1	PATENTES Y MARCAS		oávila Muro, Ele	na
J <sup>o</sup> de fo		namá, 1 - 28071 19 53 <b>0</b> 4	Madrid (España)	NTO do delle	140 EE 45	
	_		ra página/(Enera 2004)	N° de teléfono: 91 3	77 77 47	

Solicitud internacional No

## PCT/ES2005/000024

Recuadro	L	Base	de la	opinión
----------	---	------	-------	---------

	·
1.	Por lo que respecta al idioma esta opinión se ha establecido sobre la base de la solicitud internacional en el idioma en el cual se depositó, salvo indicación en contra señalada a continuación.  Esta opinión se ha establecido sobre la base de una traducción del idioma original al siguiente idioma que es el idioma de una traducción proporcionada a los fines de la búsqueda internacional (según las Reglas 12.3 y 23.1 b)).
2.	En lo que se refiere a las secuencias de nucleótidos y/o de aminoácidos divulgadas en la solicitud internacional y necesarias para la invención reivindicada, esta opinión se ha establecido sobre la base de:
	a. Tipo de material
	una lista de secuencias tabla(s) relativa(s) a la lista de secuencias
	b. Formato del material  por escrito  en soporte legible por ordenador
	c. Fecha de presentación/entrega
	contenido en la solicitud internacional tal y como se presentó
	presentado junto con la solicitud internacional en formato legible por ordenador  presentado posteriormente a esta Administración a los fines de la búsqueda
3.	Además, en caso de que se haya presentado más de una versión o copia de una lista de secuencias y/o tabla relacionada con ella, se ha entregado la declaración requerida de que la información contenida en las copias subsiguientes o adicionales es idéntica a la de la solicitud tal y como se presentó o no va más allá de lo presentado inicialmente.
4.	Comentarios adicionales:
-	
	٠. ٠. ٠. ٠. ٠. ٠. ٠. ٠. ٠. ٠. ٠. ٠. ٠. ٠
	-

Solicitud internacional Nº

PCT/ES2005/000024

	COLDINED DE LEY DO	SQUEDA INTERNAC	JOINAL		05,000024
Recuadro V.	Declaración motivaplicación industr	vada según la Regla ial; citas y explicacione	43 <i>bis</i> .1.a)i) sobre s en apoyo de esta	la novedad, la activi a declaración	dad inventiva y la
1. Declaración	ı	•			
Noveda	d .	Reivindicaciones Reivindicaciones	1-19		si No
Activida	ad inventiva	Reivindicaciones Reivindicaciones	1-19		si No
Aplicaci	ión industrial	Reivindicaciones Reivindicaciones	1-19		si NO

#### 2. Citas y explicaciones

Documentos tenidos en consideración.

Doc.	Número Publicación o Identificación	Fecha Pub.
D01	Org. Lett., 2003, vol. 5, nº 13, páginas 2219-2222	2003
_D02	Green Chem., 2002, vol. 4, nº 2, páginas 129-133	2002
D03	WO 02072519 A	2002
D04	WO 03288882 A	2003
D05	Chem. Rev., 1999, vol. 99, nº 8, páginas 2071-2083	1999
D06	Chem. Commun., 2001, vol. 23, páginas 2399-2407	2001

El objeto de la invención es un procedimiento de obtención de cetonas aromáticas mediante reacción de acilación de Friedel-Crafts que se lleva a cabo en el seno de un líquido iónico de un compuesto de fórmula I y en ausencia de otro catalizador o disolvente en el medio de reacción, según se recoge en la reivindicación 1. Dicho líquido iónico está formado por cationes [Q]<sup>+</sup> de tipo imidazolio, piridinio, amonio o fosfonio opcionalmente sustituídos, y por aniones de tipo trifluorometanosulfonato [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]. En las reivindicaciones dependientes 2 a 13 se concretan la naturaleza de los reactivos utilizados: cation Q del líquido iónico (1-etil-3-metilimidazolio, 1,3-dietilimidazolio o 1,3-dimetilimidazolio), agente acilante y sustrato aromático de Friedel-Crafts, así como las condiciones de reacción.

El documento D1, considerado como más próximo al objeto de la invención, describe un proceso de acilación Friedel-Crafts de sustratos aromáticos (benceno, tolueno, anisol,...) con cloruro de benzoílo como agente de acilación y en un medio de reacción constituído por un liquido iónico de tipo [EMIM] [NTf<sub>2</sub>] o [BMIM][NTf<sub>2</sub>], siendo los cationes EMIM=1-etil-3-metilimidazolio y BMIM=1-butil-3-metilimidazolio y el anión NTf<sub>2</sub>=bis(trifluorometil)sulfonilamida. Sin embargo, en D1 se menciona la utilización además de sales de Bi (III), en particular Bi(OTf)<sub>3</sub> y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como catalizadores del proceso.

En el documento D2, también bastante próximo al objeto de la invención, se divulgan reacciones de sustitución electrófila aromática de tipo benzoilación y acetilación de Friedel-Crafts que se llevan a cabo en un líquido iónico de tipo [BMIM][BF<sub>4</sub>], pero también en presencia de una sal de Cu(II) como catalizador Cu(OTf)<sub>2</sub>.

Continua en página siguiente.

Solicitud internacional Nº

PCT/ES2005/000024

Continuación Recuadro V. Continuación 2. Declaración motivada según la Regla 43*bis*.1.a)i) sobre la novedad, la actividad inventiva y la aplicación industrial; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

Los documentos D3 y D4 también describen reacciones de acilación Friedel-Crafts de sustratos armáticos en los que se utiliza un líquido iónico como medio de reacción como los de la invención, pero en presencia de un catalizador adicional, bién sean sales metálicas de tipo M(NTf<sub>2</sub>)n siendo M=Ni,Co,Al,Zn,... (documento D3), o zeolitas (documento D4).

Ninguno de los documentos D1-D6 citados o cualquier combinación relevante de los mismos describe un procedimiento de acilación Friedel-Crafts en los que se utilice únicamente un líquido iónico de tipo [Q]<sup>+</sup>[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>], sin catalizador adicional, con las características y el efecto técnico análogo al objeto de la presente solicitud, según se recoge en las reivindicaciones 1-13. Estos documentos constituyen, por lo tanto, un reflejo del estado de la técnica.

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-13 de la solicitud se considera nueva, implica actividad inventiva y tiene aplicación industrial según los artículos 33(2), (3) y (4) del PCT.

Solicitud internacional No

PCT/ES2005/000024

Recuadro VIII. Observaciones relativas a la solicitud internacional

Se formulan las observaciones siguientes sobre la claridad de las reivindicaciones, de la descripción y de los dibujos o sobre si las reivindicaciones se fundan totalmente en la descripción:

La reivindicación 1 no cumple las exigencias del Artículo 6 del PCT en cuanto a que no está claramente definido el objeto para el que se busca protección, ya que en esta reivindicación se dice que el líquido iónico de fórmula (I) se usa "...en ausencia de cualquier otro catalizador y/o solvente..." La expresión "..catalizador y/o solvente..." presenta una ambiguedad en cuanto a que no queda claro si cabe la posibilidad de que pueda haber o no otro catalizador o disolvente en el medio de reacción. Como de la descripción y ejemplos parece deducirse que no se utiliza otro catalizador en el proceso (página 3, líneas 15-16, página 4, líneas 11-12, página 6, líneas 30-31), se recomienda corregir esta redacción.

Formulario PCT/ISA/237 (recuadro VIII)(Enero 2004)

# TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES

PCT

Remitent	e: LA AI DE LA	OMINISTRACIÓ BÚSQUEDA IN	NENCARGADA TERNACIONAL			-
TECN ALVA 08100	atario: ITUT NOLO AREZ MOL	UNIV. DE C GIA DE CASTR LET DEL V	CIENCIA Y O, 63 VALLES	OPINIÓN ESC ENCARGADA D	PCT CRITA DE LA ADI E LA BÚSQUEDA	REC'D 0 9 MAY 2005 INTERNACIONAL
BARC	ELU	NA - ESPAÑ	( <b>A</b>	(	Regla 43bis. 1 del Pe	CT)
				Fecha de expedició (dla/mes/año)	9 ARR 2005	0.0.04.000
Referen	icia del	expediente del s	olicitante o del mandatario		JAR LA TRAMITA	
Solicitu	d intern	acional Nº	Fecha de presentación interna	 acional	Véase el punto 2 Fecha de prioridad	
			(dia/mes/año)	·		ERO 2004
L		005/000024	20 ENERO 2005 (Patentes (IPC) o a la vez clasifio		(21.0	01.2004)
C07C	49/76	, 45/46	IV. DE CIENCIA Y TE			PANY, Carles, y
1.	La pr	esente opinión c	ontiene indicaciones relativas a	los puntos siguientes	s:	
•	$\boxtimes$	Recuadro I	Base de la opinión			
		Recuadro II	Prioridad			
		Recuadro III Recuadro IV	No formulación de opinió industrial Falta de unidad de invenció		la acuvidad inven	iva y la aplicación
	$\boxtimes$	Recuadro V Recuadro VI	Declaración motivada seg inventiva y la aplicación inc Ciertos documentos citados	łustrial; citas y explic		
	님	Recuadro VII	Defectos en la solicitud inte			
	$\boxtimes$	Recuadro VIII			al ·	
2.	Si se de la solicir según búsqui Si est solicir expira expira	hace una petició Administración o tante elija una A lo previsto en seda internaciona ca opinión es, co tante a que prese ación del plazo de ación de la plazo de ación de ación de la plazo de ación de la plazo de ación de ación ación de ación ación de ación de ación de ación de ación de ación de ación de ación de ación de ación de	DE LA TRAMITACIÓN on de examen preliminar intermencargada del examen prelimina dministración distinta a ésta y la Regla 66.1 bis(b) que las el no serán consideradas como ente ante la IPEA una respuesta de 3 meses a contar desde la e 22 meses a contar desde la feronsultar el formulario PCT/ISA	ar internacional ("IPE y, la IPEA elegida ha opiniones escritas d tales.  nsiderada como una a por escrito junto co a fecha de envio del ocha de prioridad, apli	A") salvo en aquello a la ( le esta Administraci opinión escrita de la  n modificaciones, er  formulario PCT/IS.	os casos en los que el Dficina Internacional ión encargada de la a IPEA, se invita al a su caso, antes de la A/220 o antes de la
3.	Рага г	nás detalles, ver	las notas del formulario PCT/I	SA/220.		
Nombre	y direc	ción postal de la	Administración encargada de	Funcionario autoriza	do	
la Búsqu	eda Int INA E	emacional SPAÑOLA DE	PATENTES Y MARCAS Madrid (España)		Pávila Muro, Ele	ena
N° de fax			(	Nº de teléfono: 91 3	49 55 45	

Formulario PCT/ISA/237 (Primera página)(Enero 2004)

# Solicitud internacional No

# PCT/ES2005/000024

### OPINIÓN ESCRITA DE LA ADMINISTRACIÓN ENCARGADA DE LA BÚSQUEDA INTERNACIONAL

1.	cual se depositó, salvo indicación en cont  Esta opinión se ha establecido s	n se ha establecido sobre la base de la solicitud internacional en el idioma en tra señalada a continuación. sobre la base de una traducción del idioma original al siguiente idio una traducción proporcionada a los fines de la búsqueda internacional (seg
	las Reglas 12.3 y 23.1 b)).	
2.		nucleótidos y/o de aminoácidos divulgadas en la solicitud internacional y , esta opinión se ha establecido sobre la base de:
	a. Tipo de material	
	una lista de secuencias	
	tabla(s) relativa(s) a la lista de s	secuencias
	b. Formato del material	<i>:</i>
	por escrito	. 1
	en soporte legible por ordenado	or ·
	c. Fecha de presentación/entrega	•
	contenido en la solicitud intern	acional tal y como se presentó
		d internacional en formato legible por ordenador
	presentado posteriormente a es	ta Administración a los fines de la búsqueda
•		presentado más de una versión o copia de una lista de secuencias y/o tal ado la declaración requerida de que la información contenida en las cop
		ica a la de la solicitud tal y como se presentó o no va más allá de lo presenta
١.	subsiguientes o adicionales es idént	
١.	subsiguientes o adicionales es idént inicialmente.	
١.	subsiguientes o adicionales es idént inicialmente.	
١.	subsiguientes o adicionales es idént inicialmente.	
١.	subsiguientes o adicionales es idént inicialmente.	
١.	subsiguientes o adicionales es idént inicialmente.	
1.	subsiguientes o adicionales es idént inicialmente.	
١.	subsiguientes o adicionales es idént inicialmente.	
1.	subsiguientes o adicionales es idént inicialmente.	
4.	subsiguientes o adicionales es idént inicialmente.	
1.	subsiguientes o adicionales es idént inicialmente.	
1.	subsiguientes o adicionales es idént inicialmente.	
1.	subsiguientes o adicionales es idént inicialmente.	
	subsiguientes o adicionales es idént inicialmente.	
<b>).</b>	subsiguientes o adicionales es idént inicialmente.	
<b>1.</b>	subsiguientes o adicionales es idént inicialmente.	
1.	subsiguientes o adicionales es idént inicialmente.	
).	subsiguientes o adicionales es idént inicialmente.	
<b>).</b>	subsiguientes o adicionales es idént inicialmente.	
ı.	subsiguientes o adicionales es idént inicialmente.	

Solicitud internacional No

PCT/ES2005/000024

Recuadro V. L	Declaración motivad plicación industrial	la según la Regla ; citas y explicacione	43 <i>bis</i> .1.a)i) sobre la novedad, la actividad inventiva es en apoyo de esta declaración	y la
1. Declaración			•	
Novedad		Reivindicaciones Reivindicaciones	1-19	si No
Actividad	inventiva	Reivindicaciones Reivindicaciones	1-19	sí No
Aplicació	n industrial	Reivindicaciones Reivindicaciones	1-19	si NO

#### 2. Citas y explicaciones

Documentos tenidos en consideración.

Doc.	Número Publicación o Identificación	Fecha Pub.
D01	Org. Lett., 2003, vol. 5, nº 13, páginas 2219-2222	2003
D02	Green Chem., 2002, vol. 4, nº 2, páginas 129-133	2002
D03	WO 02072519 A	2002
D04	WO 03288882 A	2003
D05	Chem. Rev., 1999, vol. 99, nº 8, páginas 2071-2083	1999
D06	Chem. Commun., 2001, vol. 23, páginas 2399-2407	2001

El objeto de la invención es un procedimiento de obtención de cetonas aromáticas mediante reacción de acilación de Friedel-Crafts que se lleva a cabo en el seno de un líquido iónico de un compuesto de fórmula I y en ausencia de otro catalizador o disolvente en el medio de reacción, según se recoge en la reivindicación 1. Dicho líquido iónico está formado por cationes [Q]<sup>+</sup> de tipo imidazolio, piridinio, amonio o fosfonio opcionalmente sustituídos, y por aniones de tipo trifluorometanosulfonato [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]. En las reivindicaciones dependientes 2 a 13 se concretan la naturaleza de los reactivos utilizados: cation Q del líquido iónico (1-etil-3-metilimidazolio, 1,3-dietilimidazolio o 1,3-dimetilimidazolio), agente acilante y sustrato aromático de Friedel-Crafts, así como las condiciones de reacción.

El documento D1, considerado como más próximo al objeto de la invención, describe un proceso de acilación Friedel-Crafts de sustratos aromáticos (benceno, tolueno, anisol,...) con cloruro de benzoílo como agente de acilación y en un medio de reacción constituído por un líquido iónico de tipo [EMIM] [NTf<sub>2</sub>] o [BMIM][NTf<sub>2</sub>], siendo los cationes EMIM=1-etil-3-metilimidazolio y BMIM=1-butil-3-metilimidazolio y el anión NTf<sub>2</sub>=bis(trifluorometil)sulfonilamida. Sin embargo, en D1 se menciona la utilización además de sales de Bi (III), en particular Bi(OTf)<sub>3</sub> y Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como catalizadores del proceso.

En el documento D2, también bastante próximo al objeto de la invención, se divulgan reacciones de sustitución electrófila aromática de tipo benzoilación y acetilación de Friedel-Crafts que se llevan a cabo en un líquido iónico de tipo [BMIM][BF<sub>4</sub>], pero también en presencia de una sal de Cu(II) como catalizador Cu(OTf)<sub>2</sub>.

Continua en página siguiente..

Solicitud internacional Nº

PCT/ES2005/000024

Continuación Recuadro V. Continuación 2.

Declaración motivada según la Regla 43bis.1.a)i) sobre la novedad, la actividad inventiva y la aplicación industrial; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

Los documentos D3 y D4 también describen reacciones de acilación Friedel-Crafts de sustratos armáticos en los que se utiliza un líquido iónico como medio de reacción como los de la invención, pero en presencia de un catalizador adicional, bién sean sales metálicas de tipo M(NTf<sub>2</sub>)n siendo M=Ni,Co,Al,Zn,... (documento D3), o zeolitas (documento D4).

Ninguno de los documentos D1-D6 citados o cualquier combinación relevante de los mismos describe un procedimiento de acilación Friedel-Crafts en los que se utilice únicamente un líquido iónico de tipo [Q]<sup>+</sup>[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>], sin catalizador adicional, con las características y el efecto técnico análogo al objeto de la presente solicitud, según se recoge en las reivindicaciones 1-13. Estos documentos constituyen, por lo tanto, un reflejo del estado de la técnica.

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-13 de la solicitud se considera nueva, implica actividad inventiva y tiene aplicación industrial según los artículos 33(2), (3) y (4) del PCT.

Solicitud internacional Nº

PCT/ES2005/000024

Recuadro VIII. Observaciones relativas a la solicitud internacional

Se formulan las observaciones siguientes sobre la claridad de las reivindicaciones, de la descripción y de los dibujos o sobre si las reivindicaciones se fundan totalmente en la descripción:

La reivindicación 1 no cumple las exigencias del Artículo 6 del PCT en cuanto a que no está claramente definido el objeto para el que se busca protección, ya que en esta reivindicación se dice que el líquido iónico de fórmula (I) se usa "...en ausencia de cualquier otro catalizador y/o solvente..." La expresión "..catalizador y/o solvente..." presenta una ambiguedad en cuanto a que no queda claro si cabe la posibilidad de que pueda haber o no otro catalizador o disolvente en el medio de reacción. Como de la descripción y ejemplos parece deducirse que no se utiliza otro catalizador en el proceso (página 3, líneas 15-16, página 4, líneas 11-12, página 6, líneas 30-31), se recomienda corregir esta redacción.

Formulario PCT/ISA/237 (recuadro VIII)(Enero 2004)

## PATENT COOPERATION TREATY

#### From the INTERNATIONAL BUREAU

# PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

ESTÉVEZ COMPANY, Carles Álvarez de Castro, 63 E-08100 Mollet del Vallès ESPAGNE

Date of mailing (day/month/year) 09 April 2005 (09.04.2005)		
Applicant's or agent's file reference WO-IUCT-1	IMPORTANT NOTIFICATION	
International application No. PCT/ES05/000024	International filing date (day/month/year) 20 January 2005 (20.01.2005)	
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 21 January 2004 (21.01.2004)	
Applicant INSTITUT UNIV	DE CIÈNCIA I TECNOLOGIA et al	

- 1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- 2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- 3. (If applicable) An asterisk (\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date Priority application No. Country or regional Office or PCT receiving Office or PCT receiving Office 21 January 2004 (21.01.2004) P200400191 ES 31 March 2005 (31.03.2005)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 740 14 35

Authorized officer

Olaiz Alicia

Facsimile No. +41 22 338 71 30

Telephone No. +41 22 338 9288

Form PCT/IB/304 (January 2004)